WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:			(11) Internationale Veröffentlichun	gsnummer: WO 97/19221
D21C 3/00, 5/00		A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	29. Mai 1997 (29.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP	95/045	CA. CH. CN. CZ, DE, DI	K, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP.
(22) Internationales Anmeldedatum:	17. Novem (	nber 19 17.11.9	KE, KG, KP, KR, KZ, LI MK, MN, MW, MX, NO	K, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, D, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, C, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WINDI WINDERLICH GMBH [DE/DE]; Eimsbütteler Chaussee 23, D-20259 Hamburg (DE).
- (72) Erfinder; und COSTARD, Herbert (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): [DE/DE]; Birkenweg 17i, D-21629 Neu Wulmstorf (DE).
- (74) Anwalt: VAN HEESCH, Helmut; Uexküll & Stolberg, Beselerstrasse 4, D-22607 Hamburg (DE).
- SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD OF OBTAINING CELLULOSE FIBRE MATERIAL FROM A PLANT SUBSTRATE CONTAINING CALCIUM **PECTINATE** 

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON CELLULOSEFASERMATERIAL AUS CALCIUMPEKTINAT-HALTIGEM, PFLANZLICHEM SUBSTRAT

#### (57) Abstract

The invention concerns a method of obtaining cellulose fibre material from a plant substrate containing calcium pectinate, the plant substrate being solubilized by using trisodium phosphate and optionally bleached. The method is characterized in that the plant substrate is simultaneously treated with borax or pretreated with an aqueous borax solution before solubilization. Preferably the borax is present in an amount of between 0.5 and 10 g, in particular between 1 and 5 g and preferably 3 g per litre of water and the temperature of the solution is in particular between 30 and 60 °C, preferably between 40 and 50 °C and more preferably 45 °C.

#### (57) Zusammenfassung

Verfahren zur Gewinnung von Cellulosefasermaterial aus Calciumpektinat-haltigem, pflanzlichem Substrat, bei dem das pflanzliche Substrat unter Verwendung von Trinatriumphosphat aufgeschlossen und gegebenenfalls gebleicht wird, dadurch gekennzeichnet, daß das pflanzliche Substrat gleichzeitig mit Borax behandelt wird oder vor dem Aufschließen mit einer wäßrigen Boraxlösung vorbehandelt wird, wobei vorzugsweise Borax in einer Menge von 0,5 bis 10 g, insbesondere 1 bis 5 g und bevorzugt 3 g pro Liter Wasser vorhanden ist und die Temperatur der Lösung insbesondere 30 bis 60 °C, vorzugsweise 40 bis 50 °C und bevorzugter 45 °C beträgt.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien .	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	18	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	ĹŸ	Lettland	T.J	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dånemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi	.,,	- 14-14-1-1

## <u>Verfahren zur Gewinnung von Cellulosefasermaterial</u> aus Calciumpektinat-haltigem, pflanzlichem Substrat

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Cellulosefasermaterial aus Calciumpektinat-haltigem, pflanzlichem Substrat.

Pflanzliche Substrate werden seit langer Zeit zur Herstellung von Cellulosefasermaterialien verwendet. Ein solches Material ist beispielsweise Zellstoff, der in der Regel aus Holz gewonnen wird und ein wichtiges Handelsprodukt ist, das für die Papierherstellung verwendet wird. Zur Klasse der Cellulosefasern gehören auch sogenanntes Sklerenchym- oder Bastfasern, die das Stützgewebe von Pflanzen wie Halme oder Stämme bilden. Diese Fasern liegen in der Natur immer in Kombination mit Substanzen wie Ligninen und Pektinen vor. Diese Begleitsubstanzen müssen entfernt werden, wenn das Cellulosefasermaterial in einer zur Weiterverarbeitung geeigneten Form gewonnen werden soll.

Bei den bekannten Verfahren zu Cellulosefasergewinnung wird das eingesetzte pflanzliche Substrat aufgeschlossen, entholzt, entpektiniert und je nach Wunsch gegebenenfalls auch gebleicht. Bei den zur Zeit wichtigsten und in technischem Maßstab zur Zellstoffherstellung eingesetzten Verfahren wird das Rohmaterial

mittels Natronlauge aufgeschlossen. Hierbei können unterschiedliche Zusatzchemikalien vorhanden sein. Beispielsweise gibt es den sogenannten Natronaufschluß (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), das Sulfidverfahren (CaO, MgO, NaOH, NH<sub>4</sub>OH/SO<sub>2</sub>) und das Sulfatverfahren (NaOH, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Die genannten Chemikalien bilden jeweils die sogenannten "Kochsäuren". Der Aufschluß bewirkt in erster Linie die Entlignifizierung (Entholzung) des Pflanzensubstrats, wobei die in dem Substrat enthaltenen Lignine in eine lösliche Form überführt werden.

10

Die bekannten Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß neben der gewünschten Entlignifizierung auch die Cellulosefasern in erheblichem Ausmaß angegriffen werden. Hierdurch wird u.a. die Festigkeit des am Ende gewonnenen Zellstoffs erniedrigt. Auch die Zellstoffausbeute sinkt. Es wird daher nicht nur das Lignin gelöst sondern auch ein Teil der interessierenden Cellulosefasern unerwünschterweise zerstört. Es wird angenommen, daß der Polymerisationsgrad verringert bzw. die Faserlänge verkürzt wird. Ein Teil der Cellulose geht sogar in Lösung.

20

Die bekannten Aufschlußverfahren rufen ferner aufgrund der zu entsorgenden Abfallprodukte Probleme hervor, wobei insbesondere die Abwasserfrage ein wichtiger Aspekt ist.

- Neben den Ligninen sind jedoch auch die in den Pflanzensubstraten vorhandenen Pektine und Calciumpektinate zu entfernen, wobei insbesondere die Calciumpektinate in der Regel Schwierigkeiten bereiten.
- Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Gewinnung von Cellulosefasermaterial aus Calciumpektinat-haltigem, pflanzlichem Substrat zur Verfügung zu stellen,
  bei dem die Cellulosefasern nicht geschädigt werden, im Vergleich zu den bekannten Verfahren die Umwelt weniger belastet
  und die Verfahrensdauer verkürzt werden kann.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, bei dem das pflanzliche Substrat aufgeschlossen und gegebenenfalls gebleicht wird, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß zum Aufschließen Trinatriumphosphat verwendet.

5

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

10 se

Erfindungsgemäß wird anstelle der in den bisher bekannten Aufschlußverfahren verwendeten und die Cellulosefasern angreifenden Chemikalien (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; CaO, MgO, NaOH, NH<sub>4</sub>OH/SO<sub>2</sub>; oder NaOH, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) nunmehr Trinatriumphosphat eingesetzt.

Dies hat den Vorteil, daß einerseits die Lignine und Pektine, insbesondere Calciumpektinate, in ausreichendem Ausmaß und vorzugsweise vollständig entfernt werden, andererseits aber die Cellulosefasern im wesentlichen geschont werden, wodurch die Produktqualität ausgesprochen gut ist und die Weiterverarbeitung und Entsorgungsprobleme vereinfacht bzw. vermindert werden.

20

Trinatriumphosphat wird üblicherweise zum Enthärten von Wasser wie Kesselspeisewasser, zum Phosphatieren, als Bestandteil von Seifenpulvern und Toilettenseifen, in Geschirrspülmitteln oder als Puffer verwendet.

25

30

Das in dem beanspruchten Verfahren verwendete pflanzliche Substrat ist vorzugsweise aus Pflanzen der Familien Linaceae, Urticaeae oder Moraceae ausgewählt und diese Gruppe umfaßt insbesondere Ölleinen, Faserleinen (Flachs), Nesseln wie Brennesseln, Ramie, Hanf oder Hopfen. Besonders bevorzugt ist Flachs.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das pflanzliche Substrat in einer wäßrigen Lösung aufgeschlossen, die vorzugsweise 2,5 bis 20 g Trinatriumphosphat pro Liter Wasser enthält und vorzugsweise 3 bis 10 g, insbesondere 3,5 bis 8,5 g, bevorzugter jedoch 5 bis 7 g Trinatriumphosphat pro Liter Wasser enthält.

WO 97/19221

PCT/EP95/04521

Diese Aufschlußlösung enthält neben dem Aufschlußmittel Trinatriumphosphat vorzugsweise auch ein Dispergiermittel und/oder
ein Bleichmittel. Bei gleichzeitiger Anwesenheit des Bleichmittels in der Aufschlußlösung ist sogar vorteilhafterweise eine
Verfahrensverkürzung möglich, da eine spätere, gegebenenfalls
gewünschte Bleichung des erhaltenen Cellulosefasermaterials
entfallen kann. Die Kostenersparnis hierfür kann beträchtlich
sein.

Als Dispergiermittel ist jedes für diese Zwecke in solchen Aufschlußlösungen geeignete Mittel verwendbar, vorzugsweise wird aber Wasserglas oder ein Tensid bzw. ein Tensidgemisch verwendet, wobei geeignete Tenside und Tensidgemische vorzugsweise anionisches Tensid und gegebenfalls geringe Zusätze an nichtionischen Komponenten enthalten. Ein geeignetes Tensidprodukt ist beispielsweise Cottoclarin der Firma Henkel.

Bei dem Bleichmittel handelt es sich vorzugsweise um Wasserstoffperoxid, das beispielsweise in Form einer 35 %-igen wäß-20 rigen Lösung eingesetzt werden kann. Es sind jedoch auch andere bekannte und zur Cellulosefaserbleichung geeignete Bleichmittel verwendbar.

Die in der Aufschlußlösung vorhandene Menge an Dispergiermittel liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 g/l, insbesondere 1 bis 5 g/l und bevorzugt 3 g/l. Das Bleichmittel ist in der Aufschlußlösung, falls vorhanden, in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 15 g/l, insbesondere 1 bis 10 g/l und bevorzugt 5 bis 8 g/l zugegen, wobei im Fall von Wasserstoffperoxid in Form einer 35 %-igen wäßrigen Lösung gemäß einer bevorzugten Ausführungsform auch 8 ml dieser Wasserstoffperoxidlösung pro Liter Aufschlußlösung verwendet werden können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungs-35 gemäßen Verfahrens wird das pflanzliche Substrat gleichzeitig mit dem Aufschließen durch das Trinatriumphosphat mit Borax behandelt oder vor dem Aufschließen durch das Trinatriumphosphat mit einer wäßrigen Boraxlösung vorbehandelt. Die bei dieser gleichzeitigen Behandlung oder in dieser Vorbehandlungslösung vorhandene Menge Borax liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 g/l, insbesondere 1 bis 5 g/l und bevorzugt bei 3 g/l. Die Vorbehandlung des pflanzlichen Substrats mit dieser Lösung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 60°C, bevorzugt 40 bis 50°C und insbesondere bei 45°C durchgeführt. Diese Vorbehandlung ermöglicht vorteilhafterweise einen höheren Bleichgrad des gewonnenen Cellulosefasermaterials, wobei die Bleichung vorzugsweise gleichzeitig mit dem Aufschluß erfolgt.

Das Aufschließen des pflanzlichen Substrats kann auch in zwei aufeinanderfolgenden identischen Teilstufen vorgenommen werden.

Zwischen diesen Stufen kann der bis dahin gelöste Teil der unerwünschten Cellulosefaserbegleitsubstanzen entfernt werden. Dieses zweistufige Vorgehen erleichtert die weitgehende oder vollständige Entfernung dieser Substanzen.

10

- Nach dem Aufschließen des pflanzlichen Substrats wird die hierzu verwendete Kochlösung abgelassen und der Rückstand mit Wasser gespült, das vorzugsweise eine Temperatur aufweist, die der abgelassenen Lösung entspricht oder etwas niedriger sein kann. Anschließend wird der Behälter mit dem gewaschene Rückstand erneut mit Wasser aufgefüllt, wobei das Wasser beispielsweise mit Trinatriumphosphat auf einen pH-Wert von etwa 8 eingestellt sein kann. Auch das zum Spülen verwendete Wasser kann entsprechend behandelt sein.
- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das gewonnene Cellulosefasermaterial anschließend in der auf einen pH-Wert von 8
  eingestellten wäßrigen Lösung mit einem Enzym oder Enzymgemisch
  behandelt. Hierdurch soll hauptsächlich die neben der Cellulose
  vorhandene Stärke abgebaut werden. Hierfür sind alle diesbezüglich geeigneten Enzyme einsetzbar. Beispielsweise können in
  einem Enzymgemisch auch Pektasen und Lignasen vorhanden sein.

WO 97/19221 PCT/EP95/04521

- 6 -

Ein geeignetes Enzymprodukt für den Stärkeabbau ist beispielsweise Thermamyl der Firma Novo Nordisk. Das Enzym oder Enzymgemisch bzw. Enzymprodukt kann in einer Menge von 1 bis 10 ml pro
Liter Wasser, insbesondere 2 bis 8 und bevorzugt 3 bis 5 ml pro
Liter Wasser verwendet. Nach der Enzymbehandlung wird erneut
gespült und das gewonnene Cellulosefasermaterial getrocknet. Der
pH-Wert des Wassers kann je nach Bedarf in Abhängigkeit von dem
verwendeten Enzym verändert werden. Bei Thermamyl als Enzym ist
ein pH-Wert von 8 bevorzugt.

10

15

20

In sämtlich verwendeten Behandlungslösungen können auch sonstige übliche Zusatzstoffe vorhanden sein, wobei diese jedoch die gewünschten Wirkungen der Hauptkomponente dieser Lösungen nicht beeinträchtigen sollten und gegebenenfalls deshalb wegzulassen sind.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die nach oder während des Aufschließens entfernten Pektine und Calciumpektinate in einer Form zurückgewonnen werden können, in der die Gelierfähigkeit weitgehend erhalten geblieben ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun anhand eines Beispiels einer bevorzugten Ausführungsform beschrieben.

25

30

35

#### Beispiel 1

Es wurden 900 g zu behandelndes pflanzliches Substrat, Flachs in Form von sogenanntem Flachswerg, eingesetzt. Zunächst wurde das Substrat zum Einweichen und zur Vorbehandlung in 9 l einer Lösung gegeben, die 3 g/l Lösung an Borax enthielt. Diese Lösung wurde von 25° C mit einer Rate von 1,5° C/min auf 45° C erwärmt und anschließend 20 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Die Lösung wurde abgelassen und eine wäßrige Lösung zugeführt, die 5 g/l Trinatriumphosphat, 3 g/l Wasserglas und 8 ml/l Wasserstoffperoxidlösung (35 %) enthielt. Diese Lösung hatte eben-

- 7 -

falls eine Temperatur von 45° C. Dann wurde mit einer Rate von 2° C/min auf 110° C erhitzt und anschließend 60 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Lösung auf eine Temperatur von etwa 80° C abgekühlt und abgelassen. Es wurde zweimal mit Wasser auf das vorherige Volumen aufgefüllt, wobei das Wasser eine Temperatur von 70° C besaß und jeder Spülvorgang (in dem aufgefüllten Bad) 10 Minuten dauerte.

Nach dem Spülvorgang wurde mit Wasser aufgefüllt, das eine Temperatur von 70° C und einem pH-Wert von 8,0 (Trinatriumphosphat)
aufwies und 3 ml/l des Enzyms Thermomyl enthielt. Das zu behandelnde Substrat wurde 30 Minuten lang in diesem Bad belassen.
Anschließend wurde zweimal mit Wasser mit einer Temperatur von
45° C gespült und getrocknet.

15

Das erhaltene Cellulosefasermaterial wies die folgenden Eigenschaften auf:

- Weißgrad 70 (ISO)
- gute Spinnbarkeit

20

### Beispiel 2

Anstelle von 5 g/l Trinatriumphosphat und 3 g/l Wasserglas in der Aufschlußlösung wurden 7 g/l Trinatriumphosphat und 3 g/l 25 Cottoclarin<sup>®</sup> verwendet. Dies hat Vorteile bei der Filtrierung der Abwasserlauge.

Die Eigenschaften des erhaltenen Cellulosefasermaterials entsprachen denjenigen des Produkts von Beispiel 1.

30

## Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Gewinnung von Cellulosefasermaterial aus Calciumpektinat-haltigem, pflanzlichem Substrat, bei dem das pflanzliche Substrat unter Verwendung von Trinatriumphosphat aufgeschlossen und gegebenenfalls gebleicht wird, dadurch gekennzeichnet, daß das pflanzliche Substrat gleichzeitig mit Borax behandelt wird oder vor dem Aufschließen mit einer wäßrigen Boraxlösung vorbehandelt wird, wobei vorzugsweise Borax in einer Menge von 0,5 bis 10 g, insbesondere 1 bis 5 g und bevorzugt 3 g pro Liter Wasser vorhanden ist und die Temperatur der Lösung insbesondere 30 bis 60 °C, vorzugsweise 40 bis 50 °C und bevorzugter 45 °C beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das pflanzliche Substrat ausgewählt ist aus Pflanzen der Familien Linaceae, Urticaeae oder Moraceae und insbesondere aus Ölleinen, Faserleinen (Flachs), Nesseln wie Brennesseln, Ramie, Hanf oder Hopfen.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das pflanzliche Substrat in einer Lösung aufgeschlossen wird, die 2,5 bis 20 g, vorzugsweise 3 bis 10 g, insbesondere 3,5 bis 8,5 g und bevorzugt 5 bis 7 g Trinatriumphosphat pro Liter Wasser enthält.
- 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufschlußlösung außerdem Dispergiermittel und/oder Bleichmittel enthält, wobei das Dispergiermittel vorzugsweise Wasserglas oder ein Tensid bzw. ein Tensidgemisch ist und das Bleichmittel vorzugsweise Wasserstoffperoxid ist.

- 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel in einer Menge von 0,5 bis 10 g, insbesondere 1 bis 5 g und bevorzugt 3 g pro Liter Aufschlußlösung vorhanden ist und das Bleichmittel in einer Menge von 0,1 bis 15 g, insbesondere 1 bis 10 g und bevorzugt 5 bis 8 g pro Liter Aufschlußlösung vorhanden ist.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel eine Wasserstoffperoxidlösung (35%) ist und in einer Menge von 8 ml/l vorhanden ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr val Application No PCT/EP 95/04521

A. CLASSII	FICATION OF SUBJECT MATTER D21C3/00 D21C5/00		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national cl	lastification and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED	Course a photo	
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classi D21C	licadon symbols)	
Documentati	gon searched other than minimum documentation to the extent (	that such documents are included in the fields s	carched
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data	a base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of	the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,2 073 682 (CHESLEY F R) 1 see column 2, line 21 - line 5	6 March 1937 0; claims	1-4
Α	CA,A,1 082 859 (DOMTAR INC) 5 August 1980 see page 7, line 6 - line 21; example 5		1,2
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9425 Derwent Publications Ltd., Lon Class E35, AN 94-207697 XP002008759 & SU,A,1 808 890 (KOSTROM TECH April 1993 see abstract		1-3
E	DE,A,44 20 221 (WINDI WINDERLI February 1996 see the whole document	ICH GMBH) 1	1-6
Fur	rther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	l in annex.
'A' docur cons 'E' earlier filing 'L' docur which class 'O' docur other 'P' docur later  Date of th	ment defining the general state of the art which is not indered to be of particular relevance or document but published on or after the international grate ment which may throw doubts on priority claim(s) or the is cited to establish the publication date of another internation or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or it means ment published prior to the international filling date but in the priority date claimed	"T" later document published after the ir or prionty date and not in conflict victed to understand the principle or invention  "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the cannot be considered to involve an document is combined with one or ments, such combination being obvin the art.  "&" document member of the same pate.  Date of mailing of the international.	with the application dut theory underlying the se claimed invention of the considered to document is taken alone se claimed invention inventive step when the more other such docu- ious to a person skilled ant family
	18 July 1996  d mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authonzed officer	
	European Patent Office, P.B. 3818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Ripswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Far (+31-70) 340-3016	Bernardo Noriega	a, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

.formation on patent family members

Inter 1al Application No
PCT/EP 95/04521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2073682	16-03-37	GB-A- 457171	
CA-A-1082859	05-08-80	NONE	
DE-A-4420221	01-02-96	NONE	

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen PCT/EP 95/04521

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 D21C3/00 D21C5/00 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 D21C Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategoric\* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Α US,A,2 073 682 (CHESLEY F R) 16.März 1937 1 - 4siehe Spalte 2, Zeile 21 - Zeile 50; Ansprüche A CA,A,1 082 859 (DOMTAR INC) 5.August 1980 1,2 siehe Seite 7, Zeile 6 - Zeile 21; Beispiel 5 A DATABASE WPI 1-3 Section Ch, Week 9425 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E35, AN 94-207697 XP002008759 & SU,A,1 808 890 (KOSTROM TECHN INST), 15.April 1993 siehe Zusammenfassung -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X I Siehe Anhang Patentfamilie entnehmen Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Priontätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erschenen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ausse (ührt) O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anneldedatum, aber nach \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 07.08.96 18.Juli 1996 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmachtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NI. - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Bernardo Noriega, F

1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr ales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04521

	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Talla   Data Agencia Ma
Categone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	nmenden Teile Betr. Anspruch Nr.
<b>E</b>	DE,A,44 20 221 (WINDI WINDERLICH GMBH) 1.Februar 1996 siehe das ganze Dokument	1-6
İ		
-		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu. ", die zur seiben Patentfamilie gehören

Intern hales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04521

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2073682	16-03-37	GB-A- 4571	71
CA-A-1082859	05-08-80	KEINE	
DE-A-4420221	01-02-96	KEINE	